



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 35 780 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 35 780.6
㉔ Anmeldetag: 22. 7. 2000
㉕ Offenlegungstag: 7. 2. 2002

㉙ Int. Cl.⁷:
C 08 J 11/16
C 08 J 11/26
C 08 J 11/28
B 29 B 17/00
B 08 B 3/08
C 11 D 7/00
C 08 J 11/22

DE 100 35 780 A 1

㉚ Anmelder:
Henkel Ecolab GmbH & Co oHG, 40589 Düsseldorf,
DE

㉛ Erfinder:
Küpper, Stefan, Dr., 40764 Langenfeld, DE;
Wershofen, Thomas, 41065 Mönchengladbach, DE;
Preibsch, Wolfgang, Dr., 52399 Merzenich, DE

㉞ Entgegenhaltungen:

DE 196 42 600 A1
DE 195 31 886 A1
DE 43 22 349 A1
DE 43 22 328 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉟ Kunststoff-Recycling

㊱ Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Kunststoff-Körpern, wobei diese Kunststoff-Körper bei der Aufbereitung zerkleinert und während und/oder nach dem Zerkleinerungsvorgang mit alkalisch-wässriger Lösung behandelt werden, die

a) einen Alkalitätsspende und mindestens als weitere Komponente

b) einen Komplexbildner bzw. die Salzform eines Komplexbildners, ausgewählt aus den Gruppen der Amino-carbonsäuren, Phosphonsäuren, Polycarbonsäuren und/oder

c) eine Säure bzw. die Salzform einer Säure, ausgewählt aus Gluconsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül, Phosphorsäure oder aus Mischungen dieser Säuren und/oder

d) eine entschäumende Komponente, enthält.

Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen zerkleinerten Kunststoff-Körper bei der Herstellung neuer Kunststoff-Körper sowie diese Kunststoff-Körper aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften.

DE 100 35 780 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Kunststoff-Körpern sowie die Verwendung von aus den gebrauchten Kunststoff-Körpern gewonnenen Kunststoff-Materialien bei der Herstellung neuer Kunststoff-Körper. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die auf diese Weise gewonnenen neuen Kunststoff-Körper aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften.

[0002] Zur Herstellung von beispielsweise neuen Kunststoff-Flaschen wird heute bereits anteilmäßig aufbereitetes gebrauchtes Kunststoff-Material eingesetzt. Je höher die Qualität des aufbereiteten gebrauchten Kunststoff-Materials ist, was beispielsweise durch das Ausmaß der Farbaufhellung visuell erkennbar ist, desto höher ist der Anteil, der bei der Herstellung neuer Kunststoff-Flaschen verwendet werden kann.

[0003] Beispielsweise ist aus der japanischen Schrift JP 11090934 (273300) bekannt, daß PET-Flaschen zunächst zerkleinert und danach mit Wasser grob gewaschen werden. Im Anschluß werden die PET-Flakes mit organischen Lösungsmitteln gewaschen und durch weitere Maßnahmen der Wiederverwertung zugeführt.

[0004] In Emerging Technologies in Plastic Recycling (ACS Symp. Ser. 513), Washington: ACS, 1992, S. 196-204 wird ein Prozeß beschrieben, der es erlaubt, bei der Herstellung von neuen PET-Flaschen zu 10 bis 20% Material aus gebrauchten PET-Flaschen einzusetzen. Bei diesem Aufbereitungsprozeß wird die polymere Struktur des PET (aus den gebrauchten PET-Flaschen) aufgebrochen, bzw. depolymerisiert. Nach Durchlaufen mehrerer Verfahrensschritte wird das depolymerisierte Material zusammen mit neuem PET-Ausgangsmaterial wieder polymerisiert.

[0005] In der praktischen Anwendung kommen obige Verfahren kaum zum Einsatz. So werden bei der Aufbereitung von Kunststoff-Flaschen, beispielsweise von PET-Flaschen (Polyethylenterephthalat), die gebrauchten PET-Flaschen üblicherweise in einem Verfahrensschritt perforiert und gepreßt. Durch entsprechende Maßnahmen erhält man zerkleinertes, beispielsweise gehäckseltes, PET.

[0006] Um möglichst hohe Qualität des daraus hervorgehenden Granulats zu erreichen, müssen unerwünschte Rückstände von und aus dem zerkleinerten PET entfernt werden.

[0007] Die Rückstands-Ablösung kann beispielsweise durch Auswaschen mit wäßrigen Lösungen erfolgen. Nach dem Waschprozeß werden gegebenenfalls Fremdstoffe (Deckel, Etiketten etc.) durch Flotation und/oder Separatoren abgetrennt. Das gewaschene und getrocknete PET wird jetzt extrudiert und granuliert.

[0008] Bei der Flotation wird Luft durch die Waschlauge gedrückt oder gesaugt. Dabei verbinden sich Luftbläschen mit den Rückstandsteilchen und/oder Fremdstoffen und bilden an der Wasseroberfläche einen Schaum, der mit Stofflägern entfernt wird.

[0009] Üblicherweise wird die Wasch-Behandlung des zerkleinerten Kunststoff-Materials bei alkalischen pH-Werten in Gegenwart von Alkalihydroxiden oder sonstigen Alkalispendern und gegebenenfalls schäumenden Tensiden bei Temperaturen um 90°C durchgeführt. Die Waschbehandlung dauert etwa 20 Minuten.

[0010] Beispielsweise wird in bereits praktizierten Verfahren das tensidhaltige Produkt Oakite RC 83 E der FA. Oaktite Europe GmbH, Trakehner Str., Frankfurt/Main in 1-2%iger Konzentration in Wasser gelöst und so zur Waschbehandlung eingesetzt. Das Produkt hat einen Anteil von etwa 40% Alkalihydroxid. Daneben liegen in dem Produkt etwa 19 Gew.-% C₉-C₁₄ Fettalkohol mit ca. 10 Ethoxylgruppen sowie etwa 11 Gew.-% des Na-Salzes der C₈-Fettsäure vor.

[0011] Der pH-Wert der Waschlauge liegt bei ca. 10-11.

[0012] Das bestehende Verfahren ist jedoch im Hinblick auf die Qualität des aufbereiteten Kunststoff-Materials, sowie hinsichtlich der Prozeßparameter, wie Waschdauer und Temperatur noch nicht zur Zufriedenheit gelöst.

[0013] Aus Qualitätsgründen kann derzeit bei der Herstellung neuer PET-Flaschen nur ein Anteil von < 10% an PET-Material eingesetzt werden, das aus der Aufbereitung von gebrauchten PET-Flaschen stammt.

[0014] Dementsprechend stellte sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, den Aufbereitungsprozeß von gebrauchten Kunststoff-Materialien zu verbessern, um zu verbesserter Qualität des aufbereiteten Kunststoff-Materials und gegebenenfalls günstigeren Aufbereitungsbedingungen zu gelangen.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Kunststoff-Körpern, wobei diese Kunststoff-Körper bei der Aufbereitung zerkleinert und während und/oder nach dem Zerkleinerungsvorgang mit alkalisch-wäßriger Lösung behandelt werden, die

- a) einen Alkalitätsspender und mindestens als weitere Komponente
- b) einen Komplexbildner bzw. die Salzform eines Komplexbildners ausgewählt aus den Gruppen der Aminocarbonsäuren, Phosphonsäuren, polymeren Carbonsäuren und/oder
- c) eine Säure bzw. die Salzform einer Säure ausgewählt aus Gluconsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül, Phosphorsäure oder aus Mischungen dieser Säuren und/oder
- d) eine entschäumende Komponente, enthält.

[0016] Bevorzugt ist es, wenn der Alkalitätsspender a) in der alkalisch wäßrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wäßrige Lösung zwischen 0,01 und 10 Gew.-% ausmacht und besonders bevorzugt ist es, wenn der Alkalitätsspender a) ein Alkalihydroxid, ausgewählt aus Natrium- und Kaliumhydroxid ist.

[0017] Vorzugsweise hat die alkalisch wäßrige Lösung einen pH-Wert größer 9.

[0018] Der Anteil eines Komplexbildners b) in der alkalisch wäßrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wäßrige Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 40.000 ppm.

[0019] Für den Fall, daß Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren, werden vorzugsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Dicarboxymethyl-L-glutaminsäure, Serindiessigsäure, Imidosuccinsäure und/oder jeweils deren Salzen gewählt.

[0020] Für den Fall, daß Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polycarbonsäuren kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäu-

ren in Betracht. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 und 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 ND von Norsohaas. Zu den geeigneten nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM.

[0021] Für den Fall, daß Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Phosphonsäuren, kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure sowie jeweils deren Alkalisalze in Frage.

[0022] Bevorzugt ist es, wenn die Säure bzw. die Salzform der Säure c) in der alkalischwässrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wässrige Lösung zwischen 5 und 20.000 ppm ausmacht und besonders bevorzugt ist es, wenn die Säure c) ausgewählt ist aus Gluconsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Fettsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül.

[0023] Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die alkalisch wässrige Lösung als entschäumende Komponente d) ein oder mehrere Tenside ausgewählt aus den Gruppen der nichtionischen Tenside, der Phosphorsäureester und deren Salzen sowie der Silikonverbindungen enthält.

[0024] Der Anteil der Tenside d) in der alkalisch wässrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wässrige Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 20.000 ppm.

[0025] Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn mit einer 1%igen alkalisch wässrigen NaOH-Lösung, die etwa 200 ppm einer entschäumenden Komponente d) enthält, entschäumende Wirkung im Götte-Test bei 20–90°C, ganz besonders bevorzugt bei 50–80°C nachweisbar ist.

[0026] In vielen Fällen ist Schaum eine unerwünschte Nebenwirkung beim Einsatz von Reinigungsmitteln. Zur Vermeidung von reinigungs- sowie anwendungstechnischen Problemen ist die schaumbildende Wirkung von Rohstoffen sowie Anwendungslösungen zu prüfen und meßtechnisch zu erfassen.

[0027] Die Entschäumer-Untersuchung wird in einer Schaumschlagapparatur nach Götte (DIN 53902) durchgeführt.

[0028] In einen 1-L-Meßzylinder werden 200 ml der zu prüfenden Lösung bei jeweils 20 °C, 40°C, 50°C und 60°C gegeben. Mit Hilfe einer Lochscheibe wird durch 100maliges Auf- und Abtauchen Schaum erzeugt. Die Schaumhöhe über 200 ml wird sofort nach dem Schlagen abgelesen. Danach wird dieser Vorgang noch 4mal wiederholt, so daß insgesamt 500 Schläge durchgeführt wurden. Es sind immer Doppelbestimmungen mit Standards und Vergleichsmustern durchzuführen und aus den abgelesenen Werten ist der Mittelwert zu bilden.

[0029] Zusätzlich kann man in 100-ppm-Schritten Dodecylbenzolsulfonat-Triethanolaminsalz hinzugeben und den Versuch unter diesen verschärften Bedingungen wiederholen. Durch Vergleich verschiedener alkalisch-wässriger Lösungen kann festgestellt werden, ob die Zugabe bestimmter Komponenten eine entschäumende Wirkung hervorruft. Ist dies der Fall, dann kann diese Komponente als Komponente mit entschäumenden Eigenschaften bezeichnet werden.

[0030] Es ist ebenfalls besonders bevorzugt, daß als nichtionische Tenside gemischte Ethoxylate/Propoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt 12 bis 22 C-Atomen, in der Alkylkette vorliegen.

[0031] Genauso bevorzugt ist es, daß als nichtionische Tenside endgruppenverschlossene Ethoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt 12 bis 22 C-Atomen, in der Alkylkette vorliegen, wobei der Endgruppenverschluß vorzugsweise ein Butylether- oder Methylether-Verschluß ist.

[0032] Besonders bevorzugt ist, daß als nichtionische Tenside Alkylpolyglukoside mit 8 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 5 Glukoseeinheiten vorliegen.

[0033] Je nach Verfahren und Bedarf kann die alkalisch wässrige Lösung zusätzliche Hydrotrope bzw. Solubilisierungsmittel enthalten.

[0034] Es ist weiterhin bevorzugt, wenn die in der alkalisch wässrigen Lösung zusätzlich enthaltenen Hydrotrope bzw. Solubilisierungsmittel ausgewählt sind aus Sulfonaten/Sulfonsäuren und insbesondere aus Cumol-, Xylol-, Octyl-, Naphthyl- und Alkylbenzolsulfonaten/Sulfonsäuren, wobei im letzten Fall die Alkylgruppe zwischen 6 und 16 Kohlenstoffatomen beinhaltet, oder Mischungen dieser Verbindungen und/oder weiteren Verbindungen, die als Lösevermittler wirken.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Verfahrenstemperatur, bei der der zerkleinerte Kunststoffkörper mit der alkalisch wässrigen Lösung behandelt wird, zwischen 40 und 90°C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80°C.

[0036] Vorzugsweise liegt die Behandlungsdauer der zerkleinerten Kunststoffkörper mit der alkalisch wässrigen Lösung zwischen 1 und 120 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 1 und 40 Minuten und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Minuten.

[0037] Es ist weiterhin bevorzugt, daß die zu behandelnden Kunststoff-Körper zumindest anteilig aus Polymeren ausgewählt aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthenat (PEN), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyamid (PA), Polyurethan (PU) bestehen.

[0038] Bevorzugt ist es, das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufbereitung von Einweg- oder Mehrweg-Kunststoff-Flaschen aus dem Lebensmittelsektor zu verwenden.

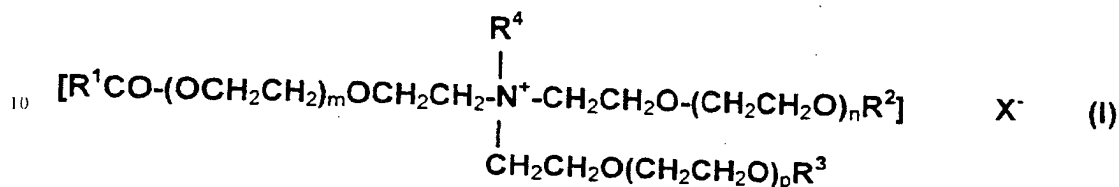
[0039] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer alkalisch wässrigen Lösung durchgeführt, die zusätzlich mindestens eine peroxidische Verbindung, ausgewählt aus Wasserstoffperoxid und/oder Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutarsäure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure, Perfettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül enthält.

[0040] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens liegt vor, wenn in der alkalisch wässrigen Lösung zusätzlich Esterquats enthalten sind.

[0041] Unter der Bezeichnung "Esterquats" werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-salze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die internationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell

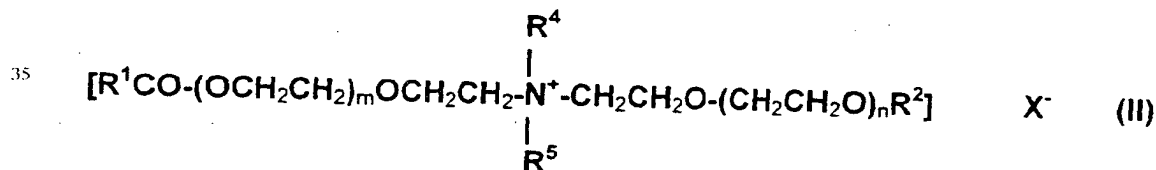
verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE-C1 43 08 794 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

- 5 [0042] Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I),



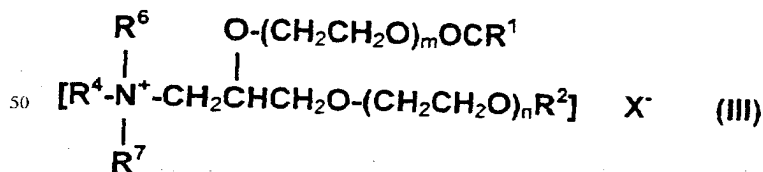
- in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $C_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $C_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche $C_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $C_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

- 30 [0043] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



- 40 in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0044] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,



- 55 in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^5 und R^7 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0045] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer alkalisch wässrigen durchgeführt, in der als Entschäumer d) zumindest Fluortenside enthalten sind.

- 60 [0046] Es ist ebenfalls bevorzugt, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Schritt Alkalihydroxid in Wasser gelöst wird und zu dieser alkalisch wässrigen Lösung ein oder mehrere Additive, hinzugefügt werden, die eine oder mehrere der Komponenten b) bis d) enthalten und besonders bevorzugt in Form von wässrigen Lösungen, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper, Extrudat vorliegen.

- [0047] In einer besonders bevorzugten Form enthalten die im vorherigen Absatz genannten Additive zusätzliche Tracer-Substanzen, wie Halogenide, beispielsweise Kaliumiodid, oder wie fluoreszierende Farbstoffe, als Referenz-Substanzen für die Konzentrations Erfassung der in der alkalisch wässrigen Lösung vorliegenden Wirkstoffe durch beispielsweise ionenselektive Messung oder quantitative Messung der fluoreszierenden Anteile der Lösung.

[0048] Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberfläche der zerkleinerten Kunststoff-Körper durch Tauchen und/oder über Hilfsmittel, wie beispielsweise Sprühvorrichtung sowie gegebenenfalls durch mechanische

Einwirkung mit der alkalisch wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die in einem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten zerkleinerten Kunststoff-Körper bei der Herstellung neuer Kunststoff-Körper verwendet werden. Aufgrund der hohen Qualität der zerkleinerten Kunststoff-Körper können beispielsweise bei der Herstellung von neuen PET-Flaschen mehr als 10%, besonders bevorzugt mehr als 20% des PET-Ausgangsmaterials aus der Aufbereitung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren stammen. Die qualitativen Vorteile, die die Verwendung von erfindungsgemäß aufbereitetem Material bietet, werden unter anderem aus den Beispielen deutlich.

[0050] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht außerdem in Kunststoff-Körpern, die durch Verwertung von erfindungsgemäß aufbereitetem Kunststoff-Material erhältlich sind. In Abhängigkeit vom Anteil an erfindungsgemäß aufbereitetem Material und den individuellen Bedingungen des Verfahrens zum Aufbereiten von gebrauchten Kunststoff-Körpern, können die Eigenschaften des neu hergestellten Kunststoff-Körpers vorteilhaft eingestellt werden.

[0051] Beispielsweise ist es in Getränke herstellenden Betrieben üblich, daß die gewaschenen Kunststoff-Mehrweg-Flaschen, beispielsweise auf Basis von PET, PEN oder PC, einer automatischen Inspektion auf Rückstandsfreiheit unterzogen werden. Bei der automatischen Inspektion besteht in der Praxis der Nachteil, daß nach dem Waschvorgang auf der Innen- und/oder Außenoberfläche der gewaschenen Kunststoff-Mehrweg-Flaschen noch Wassertropfen zurückbleiben können. Je nach Größe der Wassertropfen kann dies dazu führen, daß diese aufgrund der Empfindlichkeit der automatischen Inspektionsvorrichtung als Rückstand detektiert, und folgerichtig die betroffenen gewaschenen Kunststoff-Mehrweg-Flaschen ausgeschleust werden. Aufgrund dieser "Fehl-Ausschleusung" werden in vielen Betrieben Kunststoff-Mehrweg-Flaschen entsorgt, die eigentlich noch in einwandfreiem Zustand sind. Da der Flaschen-Pool für einen Getränke herstellenden Betrieb ein sehr wichtiges Wirtschaftsgut darstellt, besteht ein großer Bedarf, die Anzahl der "Fehl-Ausschleusungen" aufgrund von auf der Oberfläche von gewaschenen Kunststoff-Mehrweg-Flaschen zurückbleibenden Wassertropfen so niedrig wie möglich zu halten.

[0052] Dieses Problem wird gelöst durch Kunststoff-Mehrweg-Flaschen, bei deren Herstellung erfindungsgemäß aufbereitetes Kunststoff-Material eingesetzt wird.

[0053] Bevorzugt ist es dabei, wenn im Aufbereitungsverfahren eine fluororganische Komponente, besonders bevorzugt ein zusätzliches fluororganisches Polymer, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen und/oder ein fluororganisches Tensid zugesetzt wurde.

[0054] Es ist ebenfalls bevorzugt, wenn als Entschäumer d) im Aufbereitungsverfahren ein fluororganischer Entschäumer verwendet wurde.

Beispiele

[0055] Um zu Kriterien zu gelangen, die eine Unterscheidung der erfindungsgemäßen Lehren vom Stand der Technik ermöglichen, werden zunächst Standard-Parameter der Versuchsdurchführung festgelegt.

[0056] Als Ausgangsmaterial werden gebrauchte 1,5 L PET-Mehrwegflaschen mit Etiketten gleicher Art (Coca Cola Etikett, Bauch- und Rückenetikett) und gleicher Menge (10–18 g/m²) an Etikettierklebstoff (Kunstharzleim mit Caseinanteil) verwendet. Eine PET-Mehrweg-Flasche wiegt dabei etwa 80 bis 100 g. Auf eine PET-Mehrweg-Flasche kommen durchschnittlich etwa 0,5 g Etikettierklebstoff und etwa 1 g Etikett.

[0057] Die so ausgestatteten PET-Mehrweg-Flaschen werden unter identischen Bedingungen je 20 Waschzyklen in der gleichen Flaschenreinigungsmaschine mit hochbelasteter Lauge (CSB > 10.000 mg/L), unterzogen.

[0058] Diese so vorbehandelten PET-Flaschen werden in ca. 1 × 1 cm große Stücke zerkleinert. Etwa 10 g der Stücke werden pro Versuch so ausgewählt, daß der Anteil an etikettierter PET-Fläche und Etikettierklebstoff pro Untersuchung ungefähr gleich ist. Diese PET-Stücke werden in 1000 ml der erfindungsgemäßen bzw. der Vergleichs-Lösungen gegeben und bei 80°C mit einem handelsüblichen Magnet-Labor-Rührer mit einer Rührgeschwindigkeit von ca. 400 Umdrehungen/min 10 Minuten lang gerührt.

[0059] Nach Ablauf der Zeit werden die PET-Stücke mittels Sieb aus der Lauge entfernt.

[0060] Die erfindungsgemäßen bzw. die Vergleichs-Lösungen sind alkalisch wäßrige Lösungen, die 0,5 Gew.-% NaOH und 0,3 Gew.-% eines Additivs A_v (Vergleichsausführung gemäß Stand der Technik) bzw. eines Additivs A_x (erfindungsgemäße Ausführung) enthalten.

[0061] Aus Tabelle 1 sind die Rezepturen von Additiv A_v sowie der Additive A_x zu entnehmen.

Tabelle 1

Formulierungen der Additive A_v und A_x : Anteile in Gew.-% bezogen auf das gesamte Additiv (Rest auf 100 Gew.% = Wasser)

| Inhaltsstoff | A_v^* | A_{x1} | A_{x2} | A_{x3} | A_{x4} | A_{x5} |
|---|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C₉-C₁₄ Fettalkohol mit ca. 10 Ethoxylgruppen | 19 | - | - | - | - | - |
| Na-Salz der C₈-Säure | 11 | - | - | - | - | - |
| Gluconsäure | - | 6 | 7 | 5 | 7 | 7 |
| Milchsäure | - | 2 | 4 | 1 | - | 3 |
| Zitronensäure | - | 2 | 3 | 1 | - | 3 |
| Phosphonobutantricarbonsäure | - | 3 | - | 0,5 | 6 | 3 |
| 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure | - | 1 | 4 | 0,5 | 0,5 | 0,7 |
| Tracer (z.B. Halogenid) | - | 0,5 | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| NTA | - | - | - | 16 | - | - |
| Polyacrylat | - | - | - | 2 | - | 5 |
| Kaliumtripolyphosphat | - | - | - | 7 | - | - |
| C₁₂-C₁₄ Fettamin mit ca. 10 Ethoxylgruppen | - | - | 5 | - | 1 | - |
| C₁₂-C₁₄ Fettalkohol mit ca. 10 Ethoxylgr. und Butylendgruppenverschluß (Entschäumer) | - | - | 10 | - | 15 | 10 |
| C₁₂-C₁₄ Fettalkohol mit ca. 2 Ethoxylgr. und 4 Propoxylgruppen (Entschäumer) | - | - | - | - | 5 | - |
| Natriumcumolsulfonat | | | 11 | | 13 | 15 |
| Phosphorsäure | - | - | - | - | 5 | - |
| Esterquat | - | - | - | - | - | 4 |
| Fluortensid | - | - | - | - | - | 1 |

A_v^* → hier wird als Stand der Technik von dem alkalischen Produkt Oakite ausgegangen, das in 1-2%iger Konzentration in Wasser eingesetzt wird. Um die Vergleichbarkeit in der vorliegenden Versuchsreihe herzustellen, wird durch Zugabe des in der Tabelle definierten Additivs A_v^* zur 0,5%igen NaOH eine vergleichbare dem Stand der Technik entsprechende alkalisch-wäßrige Lösung erzeugt.

[0062] Zur Bewertung der erfindungsgemäßen bzw. der Vergleichs-Versuche sind verschiedene Kriterien heranzuziehen, die im Rahmen der visuellen Auswertung gewichtet werden (Tabelle 2).

Tabelle 2

Bewertungskriterien und Einstufungen

| Einstufung | Flotation* | Farbaufhellung | Ablaufverhalten | Stress cracking | Rückstands-entfernung |
|------------|---------------------|--|--|-----------------------------|--|
| 1 | viel 90 – 100% | Wie PET-Stücke von neuen PET-Flaschen | Auf der Oberfläche bleibt kein Wassertropfen haften | Keine Risse | Rückstandsfrei |
| 2 | mittel 60 – 90 % | Zwischen 0 und 5% der PET-Stücke haben Gelbstich | Auf der Oberfläche bleibt ein Wassertropfen haften | Wenige Risse geringer Tiefe | Zwischen 95 und 100 % der PET-Stücke sind rückstandsfrei |
| 3 | Wenig 30 – 60 % | 5 bis 50% der PET-Stücke haben Gelbstich | Auf der Oberfläche bleiben ein bis 5 Tropfen haften | Viele Risse geringer Tiefe | 50% bis 95 % der PET-Stücke sind rückstandsfrei |
| 4 | Weniger als 30 % | Mehr als 50% der PET-Stücke haben Gelbstich | Auf der Oberfläche bleiben mehr als 5 Tropfen haften | Viele Risse großer Tiefe | Weniger als 50% der PET-Stücke sind rückstandsfrei |

*Flotation:

die Prozentzahlen entsprechen dem prozentualen Schmutzaustrag aus der Flotte

[0063] Die erfindungsgemäßen bzw. die Vergleichs-Versuche wurden in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt und danach die visuelle Bewertung vorgenommen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefaßt.

Tabelle 3

Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von dem Additiv zu 0,5%iger NaOH-Lösung

| Additiv | Flotation | Farbaufhellung | Ablaufverhalten | Stress cracking | Rückstands-entfernung |
|-----------------|-----------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| A _v | 2 | 4 | 3 | 3 | 3 |
| A _{x1} | 2 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| A _{x2} | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| A _{x3} | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| A _{x4} | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 |
| A _{x5} | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| Kein Additiv | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 |

[0064] Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, bietet der Einsatz bestimmter ausgewählter Additiv-Kombinationen, bzw. von alkalisch wäßrigen Lösungen, die bestimmte Wirkstoffe enthalten, eine Reihe von Vorteilen im Verfahren zur Aufberei-

tung von PET-Mehrweg-Flaschen, was sich sowohl im Behandlungsprozeß als auch in der Qualität des aufbereiteten PET-Materials ausdrückt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbereiten von gebrauchten Kunststoff-Körpern, wobei diese Kunststoff-Körper bei der Aufbereitung zerkleinert und während und/oder nach dem Zerkleinerungsvorgang mit alkalisch-wässriger Lösung behandelt werden, die
 - a) einen Alkalitätsspender und mindestens als weitere Komponente
 - b) einen Komplexbildner bzw. die Salzform eines Komplexbildners ausgewählt aus den Gruppen der Amino-carbonsäuren, Phosphonsäuren, polymeren Carbonsäuren und/oder
 - c) eine Säure bzw. die Salzform einer Säure ausgewählt aus Gluconsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Glycol-säure, Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül, Phosphorsäure oder aus Mischungen dieser Säuren und/oder
 - d) eine entschäumende Komponente, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalitätsspender in der alkalisch wässrigen Lösung, bezogen auf die gesamte alkalischwässrige Lösung, zwischen 0,01 und 10 Gew.-% eines Alkalihydroxids, ausgewählt aus Natrium- und Kaliumhydroxid vorliegen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, bei der der zerkleinerte Kunststoffkörper mit der alkalisch wässrigen Lösung behandelt wird, zwischen 40 und 90°C liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der zerkleinerten Kunststoffkörper mit der alkalisch wässrigen Lösung zwischen 1 und 120 Minuten dauert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff-Körper zumindest anteilig aus einem Polymer ausgewählt aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylnaphthenat (PEN), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyamid (PA) besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff-Körper Einweg- oder Mehrweg-Kunststoff-Flaschen für den Lebensmittelsektor darstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wässrige Lösung zwischen 5 und 40.000 ppm des Komplexbildners b) vorliegen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung bezogen auf die gesamte alkalisch wässrige Lösung zwischen 5 und 20.000 ppm der Säure bzw. der Salzform der Säure b) vorliegen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung, bezogen auf die gesamte alkalisch wässrige Lösung, als Entschäumer d) zwischen 5 und 20.000 ppm einer tensidischen Komponente vorliegen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung zusätzlich wenigstens ein Hydrotrop enthalten ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung zusätzlich mindestens eine peroxidische Verbindung, ausgewählt aus Wasserstoffperoxid und/oder Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutarsäure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure, Perfettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül enthalten ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung zusätzlich Esterquats enthalten sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der alkalisch wässrigen Lösung als entschäumende Komponente d) zumindest ein Fluortensid enthalten ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch-wässrig Lösung durch Lösen von Alkalihydroxid und Hinzufügen von einem oder mehreren Additiven erhältlich ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Additive als wässrige Lösung, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper, Extrudat vorliegen.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die genannten Additive zusätzliche Tracer-Substanzen enthalten.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der zerkleinerten Kunststoff-Körper durch Tauchen und/oder über Hilfsmittel, wie beispielsweise Sprühvorrichtung sowie gegebenenfalls durch mechanische Einwirkung mit der alkalisch-wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wird.
18. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 17 behandelten zerkleinerten Kunststoff-Körper bei der Herstellung neuer Kunststoff-Körper.
19. Kunststoff-Körper, die aus gebrauchten Kunststoffkörpern, die gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 aufbereitet wurden, hergestellt wurden.
20. Kunststoff-Körper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Aufbereitungsverfahren als Entschäumer d) eine fluororganische Verbindung verwendet wird.
21. Kunststoff-Körper nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Aufbereitungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 eine zusätzliche Komponente, ausgewählt aus fluororganischem Tensid und fluororganischem Polymer, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, zugefügt wird.